

DERWENT-ACC-NO: 1994-075373

DERWENT-WEEK: 199612

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Plasma cleaning of esp. metal surfaces - using low pressure plasma exhibiting oxidising and reducing action

INVENTOR: RIEF, S; WANDKE, E

PRIORITY-DATA: 1992DE-4228551 (August 27, 1992).

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	
MAIN-IPC				
DE 4228551 A1	March 3, 1994	N/A	003	C23G
005/00				
DE 4228551 C2	February 22, 1996	N/A	005	C23F
004/00				
WO 9405828 A1	March 17, 1994	G	017	C23G
005/00				
AU 9332569 A	March 29, 1994	N/A	000	C23G
005/00				

INT-CL (IPC): B01J019/08, B08B007/00 , C23F001/12 , C23F004/00 , C23G005/00 , H05H001/30

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4228551A

BASIC-ABSTRACT:

Surface cleaning involves using a low pressure plasma produced from a basic gas mixt. at below 100 mbars pressure which consists of (by vol.) 0.5-25% O2, 80-0.5% H2, halohydrocarbon or SF6 and 0-40 Ar, N2 or He, so that the plasma simultaneously exhibits an oxidising and reducing action.

USE/ADVANTAGE - For treating various pure metals or alloys, e.g. steel, brass, copper, bronze, aluminium, etc. (claimed). The process provides highly efficient direct removal of impurities even of mixed type (e.g. adhering grease and chemically bonded oxides, while releasing only minimal amounts of environmentally polluting cpds.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4228551C

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Surface cleaning involves using a low pressure plasma produced from a basic gas mixt. at below 100 mbars pressure which consists of (by vol.) 0.5-25% O2, 80-0.5% H2, halohydrocarbon or SF6 and 0-40 Ar, N2 or He, so that the plasma simultaneously exhibits an oxidising and reducing action.

USE/ADVANTAGE,- For treating various pure metals or alloys, e.g. steel, brass, copper, bronze, aluminium, etc. (claimed). The process provides highly efficient direct removal of impurities even of mixed type (e.g. adhering grease and chemically bonded oxides, while releasing only minimal amounts of environmentally polluting cpds.



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 28 551 A 1**

⑥ Int. Cl.⁵:
C 23 G 5/00
B 01 J 19/08
B 08 B 7/00
H 05 H 1/30

②① Aktenzeichen: P 42 28 551.8
②② Anmeldetag: 27. 8. 92
④③ Offenlegungstag: 3. 3. 94

DE 42 28 551 A 1

⑦① Anmelder:
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

⑦② Erfinder:
Wandke, Ernst, Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 8192 Geretsried,
DE; Rief, Stephan, Dipl.-Ing., 8000 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑥④ Verfahren zur reinigenden Behandlung von Oberflächen mit einem Niederdruckplasma

⑥⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur reinigenden Behandlung von Oberflächen mit einem Niederdruckplasma, das aus einer Basisgasmischung bei Drücken unterhalb 100 mbar erzeugt wird. Zur Erzielung eines hochwirksamen Reinigungsplasmas wird vorgeschlagen, daß das Plasma ausgehend von einer Basisgasmischung, bestehend aus
0,5 bis 25 Vol.-% O₂,
80 bis 95 Vol.-% H₂,
10 bis 85 Vol.-% eines Halogenkohlenwasserstoffs oder SF₆
und
0 bis 40 Vol.-% Ar, N₂ oder He
erzeugt wird, wobei dieses Plasma gleichzeitig eine Oxidations- und eine Reduktionswirkung entfaltet.

DE 42 28 551 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 94 308 069/255

6/53

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur reinigenden Behandlung von Oberflächen mit einem Niederdruckplasma das aus einer Basisgasmischung bei Drücken unterhalb 100 mbar erzeugt wird.

Zur effizienten Reinigung von Materialoberflächen aller Art (metallisch, Kunststoff, Glas . . .) sind z. B. naßchemische und Halogen-Kohlenwasserstoff-chemische Verfahren bekannt. Aus Umweltschutzgründen — da einerseits mit Ölen und Fetten verschmutzte Abwässer und Abgase auftreten und andererseits die bekannte, ozonzerstörende und den Treibhauseffekt fördernde Wirkung von FKW's und FCKW's gegeben ist — besteht jedoch zunehmend das Bedürfnis, diese Oberflächenreinigungsverfahren durch umweltfreundlichere Verfahren zu ersetzen. Eine prinzipielle Möglichkeit hierzu scheint die Behandlung oder Beaufschlagung von Werkstücken mit Niederdruckplasmen zu sein, da dabei oberflächenreinigende Effekte auftreten. Unter Plasma ist ein unter anderem Ionen, Radikale, Elektronen und Photonen enthaltender Zustand eines Gases zu verstehen, der beispielsweise durch Niederdruckbedingungen — Druck < 100 mbar — und Energiezufuhr — z. B. Mikrowellen — erzeugbar ist. Die reinigende Wirkung des Plasmas beruht auf der Auslösung und Unterstützung von chemischen Reaktionen sowie auf der mechanischen Initiierung der Ablösung von Teilchen vom Werkstück.

Auf dem Fachgebiet des Lötens von bestückten Leiterplatten ist diese Problematik in der DE-PS 39 36 955 angesprochen.

Ein Problem bei der Reinigung mit Plasmen besteht jedoch darin, daß oft unterschiedlichste Verunreinigungen — beispielsweise adhesiv gebundene Fett schichten einerseits und chemisch gebundene Oxide andererseits — von einem zu reinigenden Werkstück zu entfernen sind. Dazu werden bekanntermaßen aus einem Basisgas gebildete Plasmen, z. B. aus O₂ oder CF₄ gebildete Plasmen, angewendet. Bekannt und gängig ist auch der Einsatz von Plasmagasmischungen aus O₂ und CF₄. Oft, und gerade bei "gemischt" verunreinigten Werkstücken, treten jedoch mit diesen Plasmen unbefriedigende Reinigungsergebnisse auf.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein hochwirksames, gerade auch gemischte Verunreinigungen entfernendes, Plasmareinigungsverfahren anzugeben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Plasma für die Reinigungsbehandlung, ausgehend von einer Basisgasmischung bestehend aus

0,5 bis 25 Vol-% O₂,
80 bis 0,5 Vol-% H₂,
10 bis 65 Vol-% eines oder mehrerer Halogen Kohlenwasserstoffe (HKW's) oder auch SF₆ und
0 bis 40 Vol-% Ar, N₂, oder He

erzeugt wird, wobei das Plasma in einem Verfahrensschritt gleichzeitig eine Oxidations- und Reduktionswirkung entfaltet. Bevorzugte Basisgasmischungen hierzu sind in Anspruch 2 angegeben.

Die vorgeschlagenen Gasmischungen, die ein Hauptelement der vorliegenden Erfindung darstellen, weisen eine besonders günstige Kombination von Wirkungen auf. So sorgt der vorgesehene Sauerstoffanteil für den Abbau von Stoffen, die durch Oxidation (kalte Oxidation) entfernbar sind. Beispielsweise betrifft dies fettige

oder ölige Rückstände, wie sie häufig in Produktionsabläufen auf Werkstücken abgelagert werden. Teilweise gleiche Wirkungsrichtung, also eine chemische Reaktion auslösende und/oder unterstützende Wirkung, besitzen auch die HKW- oder SF₆-Anteile im beschriebenen Basisgas, da im Plasma hieraus hochreaktive Radikale entstehen, die mit verschiedensten Verunreinigungen, insbesondere auch mit langkettigen Kohlenwasserstoffen, reagieren können. Andererseits ist bei diesen Verbindungen aufgrund der relativ großen Masse der Moleküle auch ein Abreinigungseffekt allein durch mechanische Stöße gegeben. Diesen mechanischen Wirkmechanismus weisen auch die optionsweise zumischbaren Inertgase auf, wobei zusätzlich zum Teil auch durch Lichtemissionen (UV-Photonen insbesondere von Ar) bedingte Wirkungen vorhanden sind. Zum anderen stabilisieren die Inertgase ein aktiviertes, brennendes Plasma in seiner Wirkung. Schließlich bewirkt die Wasserstoffkomponente einen Hauptteil der reduzierenden Fähigkeit des erfindungsgemäßen Plasmas, trägt also hauptverantwortlich zur Beseitigung eventuell vorhandener Oxidschichten bei.

Insgesamt werden daher mit dem beschriebenen Basisgas in den verschiedensten Anwendungsfällen gute Reinigungsergebnisse erzielt, wobei darüber hinaus — aufgrund der niedrigen Gesamtflußmengen an Gas bei diesem Verfahren — nur geringste Mengen an umweltschädigend zu bewertenden Verbindungen umgesetzt bzw. freigesetzt werden.

In einer vorteilhaften Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein auf den jeweiligen Anwendungsfall zugeschnittenes Basisgas innerhalb der vorgegebenen Grenzen festgelegt und vor Ort aus den betreffenden Komponenten gemischt. Die Festlegung der Mischung des Basisgases und in der Konsequenz dessen Fähigkeit zu reduzieren oder zu oxidieren hängt im wesentlichsten von der Art der zu entfernenden Verunreinigung ab. Ist z. B. ein Werkstück bekanntermaßen erheblich mit Oxiden belegt, so ist eine starke Reduktionswirkung des Plasmas basierend auf hohen Wasserstoffanteilen im Basisgas einzustellen, sind jedoch überwiegend adhesiv gebundene, öartige Verunreinigungen zu entfernen, so ist der Schwerpunkt der Plasmawirkung auf chemisch-mechanische Wirkung zu legen, was durch hohe O₂ und HKW-Anteile (oder SF₆-Anteile) zu bewerkstelligen ist.

Erfindungsgemäß angewandte Halogenkohlenwasserstoffe (HKW's) sind beispielsweise CF₄, HCF₃ oder H₂C₂F₄.

In einer weiteren Variante der Erfindung wird das Basisgas auch im Verlaufe einer Behandlung noch in seiner Zusammensetzung variiert und so z. B. zunächst verstärkt ein Abtrag von fettig-öigen Schichten bewirkt (Oxidation) während in späteren Behandlungsphasen durch Erhöhung der Reduktionsfähigkeit die Oxid-entfernung forciert wird.

Eine vorteilhafte Grundvariante der Erfindung besteht jedoch darin, daß das Basisgas als fertig gemischtes Liefergas zur Verfügung gestellt und angewandt wird. Dabei sind vor Ort keine komplizierten Gasmischsysteme und Prozeßkontrollen vorzusehen.

Die Anwendung des Verfahrens richtet sich vorwiegend auf zu reinigende Werkstücke oder Werkstückteile aus verschiedensten Reinmetallen oder Legierungen, beispielsweise aus Stahl, Messing, Kupfer, Bronze, Aluminium etc.

Anhand der Figur wird die Erfindung im folgenden beispielhaft näher erläutert.

Die Figur zeigt einen Anlagenaufbau für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Mischmöglichkeit vor Ort.

Eine Behandlungskammer 1, welche mit einem mit zu behandelnden Teilen zu befüllenden Werkstückkorb 2 ausgestattet ist, steht auf der einen Seite mit einer Gasversorgung über eine Gasleitung 3 in Verbindung. Die Gasversorgung besteht im einzelnen aus drei Gasspeicherbehältern 5, 6, 7, die mit einem Gasmischer 8 verbunden sind, an den sich wiederum die Gasleitung 3 anschließt. Die Gasspeicherbehälter enthalten die für die Erfindung wesentlichen Gase, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff und Tetrafluormethan. Optionsweise kann hier ein weiterer Speicherbehälter mit Inertgas zusätzlich vorgesehen werden. Auf der anderen Seite ist die Behandlungskammer 1 an eine Pumpe 11 angeschlossen, die für die Erzeugung des für die Plasmareinigung erforderlichen Niederdrucks sowie generell für die Absaugung von Abgasen zuständig ist.

Ausgangsseitig kann die Pumpe 11 zusätzlich an eine Abgasreinigungseinrichtung 12, z. B. einen Aktivkohlefilter angeschlossen sein. Dies ist jedoch nach heute geltenden, gesetzlichen Vorschriften aufgrund der nur geringen, auftretenden Gas- und Schadstoffmengen in aller Regel nicht erforderlich. Die schädlichen Bestandteile der Abgase bestehen einerseits aus von den Werkstücken abgereinigten Stoffen und andererseits aus den Halogenkohlenwasserstoffen des Basisgases und deren im Prozeß entstehende Reaktionsprodukte. In der Behandlungskammer 1 der Anlage ist schließlich noch eine Energiequelle für die Plasmabildung, beispielsweise ein Hochfrequenzwellengenerator 4, angeordnet.

Der Betrieb der gezeigten Anlage ist nun wie folgt:

Für die Durchführung einer entsprechenden Reinigungsbehandlung ist zunächst eine geeignete Basisgasmischung festzulegen — in jedem Falle jedoch besitzt diese entsprechend erfindungsgemäßer Auslegung sowohl reduzierende wie auch oxidierende Wirkung. Für die weitere Bestimmung ist dann zunächst die Art des zu reinigenden Werkstücks — Metall, Metallsorte, eventuell auch Kunststoff, Keramik oder Glas — sowie dessen Verschmutzung — Kohlenwasserstoffverbindungen, Fette, Öle — Oxidschichten — näher zu definieren. Davon ausgehend erfolgt die engere Festlegung der geeigneten Basisgasmischung, wobei die wesentlichen Überlegungen für die letztendliche Festlegung im folgenden kurz dargestellt sind:

Weist die zu reinigende Oberfläche einen hohen Verschmutzungsgrad an Kohlenstoffverbindungen auf, so ist eine Basisgasmischung — im Rahmen der vorgegebenen Grenzen — mit relativ hohem Sauerstoffgehalt und relativ hohem Gehalt eines Halogenkohlenwasserstoffs anzuwenden, da insbesondere bei dieser Gewichtung der Anteile die besagten Verschmutzungen effizient entfernt werden. Eine Beispielmischung hierfür besteht in einer

15% O₂, 60% CF₄, 5% H₂ und 20% Ar

enthaltenden Mischung. Ist dagegen im wesentlichen eine Oxidschicht von einem Werkstück zu entfernen, so ist vor allem der reduzierend wirkende Wasserstoffanteil der Basisgasmischung zu betonen. Eine Basisgasmischung für diese Zielrichtung besteht beispielsweise aus

1% O₂, 20% CF₄, 70% H₂ und 9% Ar.

Beispielhaft soll nun die Reinigung von überwiegend

fettig und ölig verschmutzten, aber auch von Oxiden zu befreienden, aus Kupfer bestehenden Schaltkontakten beschrieben werden.

Diese relativ kleinen Werkstücke werden in großer Stückzahl in die in der Figur gezeigte Behandlungskammer 1 und den gezeigten Teilekorb 2 eingebracht. Nach Verschließen der Kammer 1 erfolgt die Evakuierung der Kammer mit der Absaugpumpe 11. Das Abpumpen der Luftatmosphäre erfolgt dabei zunächst so lange, bis ein unterer Grenzdruckwert von etwa 0.5 mbar erreicht ist. Darauf folgend wird die Zufuhr einer aus

10% O₂, 55% CF₄ und 35% H₂

enthaltenden Basisgasmischung über die Leitung 3 kommend, vom Gasmischer 8 und den zugehörigen Gasspeichern 5, 6, 7, eingeschaltet. In der jetzt folgenden Behandlungsphase ist ein Gaszufuhr-Gasabfuhr-Gleichgewicht derart einzuhalten, daß ein Druckniveau von etwa 0.5 bis 2 mbar in der Behandlungskammer aufrecht erhalten wird. Dabei ist Hochfrequenzwellensender 4 in Betrieb zu nehmen und mit geeigneter Energie zu betreiben. Geeignete Werte bei einem Behandlungskammervolumen von ca. 40 bis 60 l sind etwa 500 bis 1000 W bei einer Frequenz von etwa 500 bis 1000 MHz. Die Gasmischung wird dabei über in der Zeichnung nicht gezeigte Einstellglieder beim Gasmischer 8 eingestellt und über einen Mengenregler in der Gasleitung 3 der Behandlungskammer 1 zugeführt. Zufuhrmenge und Pumpleistung sind dabei entsprechend einer günstigen Durchflußmenge und entsprechende den erforderlichen Druckverhältnissen einzustellen, wobei im vorliegenden Fall etwa 20 bis 60 Normalliter Gas pro Stunde (Litermenge bezogen auf Normalbedingungen hinsichtlich Druck und Temperatur) zugeführt werden. Mit diesen Maßgaben wird eine hochwertige Reinigung des besagten Behandlungsgutes erzielt.

Abschließend sei nochmals darauf hingewiesen, daß eine Vielzahl von Materialien und Gegenständen mit dem beschriebenen Verfahren gegebenenfalls unter Hinzunahme von vorausgehenden oder nachgeordneten Schritten und unter Einhaltung hoher Ansprüche an den Umweltschutz vorteilhaft gereinigt werden kann. Dies wird insbesondere durch die an verschiedenste Anspruchsprofile anpaßbare Basisgasmischung gewährleistet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur reinigenden Behandlung von Oberflächen mit einem Niederdruckplasma, das aus einer Basisgasmischung bei Drücken unterhalb 100 mbar erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma für die Reinigungsbehandlung ausgehend von einer Basisgasmischung bestehend aus

0.5 bis 25 Vol-% O₂,

80 bis 0.5 Vol-% H₂,

10 bis 65 Vol-% eines Halogenkohlenwasserstoffs oder SF₆ und

0 bis 40 Vol-% Ar, N₂ oder He

erzeugt wird, wobei dieses Plasma gleichzeitig eine Oxidations- und eine Reduktionswirkung entfaltet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma für die Reinigungsbehandlung ausgehend von einer Basisgasmischung bestehend aus

0.5 bis 15 Vol-% O₂,
70 bis 5 Vol-% H₂,
20 bis 60 Vol-% eines Halogenkohlenwasserstoffs
oder SF₆ und
0 bis 25 Vol-% Ar, N₂ oder He

5

erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein auf einen jeweiligen Anwendungsfall zugeschnittenes Basisgas ermittelt und vor Ort aus den besagten Komponenten gemischt wird.

10

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Basisgas im Laufe einer Behandlung variiert wird.

15

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Basisgas als Fertiggemisch bereitgestellt wird.

6. Anwendung der Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 auf Werkstücke aus verschiedensten Reinetallen oder Legierungen, beispielsweise aus Stahl, Messing, Kupfer, Bronze, Aluminium etc.

20

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

